

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平2-307587

⑫ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)12月20日

C 02 F 1/44
B 01 D 63/02
65/02
C 01 G 49/00

5 1 0

E 8014-4D
6953-4D
8014-4D
K 8618-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 酸洗廃液の濾過方法

⑮ 特 願 平1-129382

⑯ 出 願 平1(1989)5月23日

⑰ 発 明 者 小 坂 隆 和歌山県和歌山市湊1850番地 住友金属工業株式会社和歌山製鉄所内

⑱ 発 明 者 大 塚 邦 彦 和歌山県和歌山市湊1850番地 住友金属工業株式会社和歌山製鉄所内

⑲ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

⑳ 代 理 人 弁理士 広瀬 章一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

酸洗廃液の濾過方法

2. 特許請求の範囲

酸洗廃液をマイクロフィルターを通過させることにより、前記廃液中のコロイド状物質を分離・除去する酸洗廃液の濾過方法であって、前記マイクロフィルターを構成する中空糸膜の近傍に超音波振動子を設けておき、濾過操作中に前記マイクロフィルターから中空糸膜に超音波振動を与えることを特徴とする酸洗廃液の濾過方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、酸洗廃液の濾過方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、例えば鉄板の酸洗廃液(FeCl₂: 18~30重量%含有)の濾過液を焙焼炉により焙焼してフェライト原料(Fe₃O₄)を製造する際に用いることができる、酸洗廃液の濾過方法に関する。

(従来の技術)

例えば、ソフトフェライト原料としての酸化鉄粉(Fe₃O₄)粉に要求される性能として、この粉末中のSiO₂濃度、特にSiO₂/Fe₃O₄が概ね500ppm以下であることが挙げられる。

一方、鉄板の酸洗廃液中のSiO₂濃度は、製造される鉄板の高付加価値化、ニーズの多様化に伴って高範囲に亘り、Siを多量に含有するものが増加するようになってきた。例えば、酸洗廃液のままではSiO₂/Fe₃O₄が500ppm以上のものも存在する場合があります、このままではソフトフェライト用原料としては適当でない。

そこで、酸洗廃液からの脱SiO₂対策として、

① SiO₂を凝集・沈降させて除去する手段

② シリカゲルにより吸着させて除去する手段

③ マイクロフィルターにより分離・除去する手段等がある。

上述の公知手段のうち、マイクロフィルターにより分離除去する手段は脱SiO₂能力が極めて高い手段であり、酸洗廃液中のSiO₂/Fe₃O₄を500ppm超から数10ppmにまで低下させることが可能な手

段である。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、この手段では得られる濾過液量が少ないため、処理量が $2 \sim 4 \text{ m}^3/\text{hr}$ の焙焼を連続して行う通常の生産工程に適用するには能力不足と考えられ、実用化されることがなかった。

第4図(a)および第4図(b)に、前述のマイクロフィルターにより分離除去する手段の構成を、また第5図(a)および第5図(b)には、それぞれこの手段の工程および得られる濾過液量の一例を示す。第4図(a)に示すように、原液タンク中の酸洗廃液を循環ポンプによりマイクロフィルターに送り、マイクロフィルターにより濾過液と濃縮液とに分離して、前記濃縮液を原液タンクに戻すという循環操作を連続して行いながら、酸洗廃液の濾過を行っていた。ところが、このようにして連続して濾過を行うとマイクロフィルターの内部の中空糸膜の内壁面に付着した付着物(主に SiO_2)が成長し、濾過能力すなわち得られる濾過液量が低下してしまう。第5図(b)には、得られる濾過液量が約30分

間の循環操作により $160 \text{ L}/\text{H}$ から $40 \text{ L}/\text{H}$ に低下した例を示す。そこで、濾過液量がある一定値(事前に定めておいた限界値であり、第5図(a)においては $40 \text{ L}/\text{H}$ である)にまで低下したら、第4図(b)に示すように、得られた濾過液を逆流させる逆洗を、第5図(a)および第5図(b)に示すように前記循環の間に行っていた。この逆洗を行うことにより低下した濾過液量はある程度回復する。第5図(a)では、1回目の逆洗により得られる濾過液量が $40 \text{ L}/\text{H}$ から $80 \text{ L}/\text{H}$ に回復していることがわかる。しかし、この回復の程度は高々初期値の $1/2$ 程度であり、初期値までは到底回復せず、以降この逆洗により回復する濾過液量は徐々に低下してしまうのである。

すなわち、従来は、例えば鉄板の酸洗廃液(FeCl_2 18~30重量%含有)を焙焼炉により焙焼してフェライト原料(Fe_2O_3)を製造する際に用いることができる、効率的な酸洗廃液の濾過方法は存在しなかったのである。

ここに、本発明の目的は、上記の課題を解決す

ることができる酸洗廃液の濾過方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記課題を解決するため種々検討を重ねた結果、酸洗廃液からコロイド状物質である SiO_2 をマイクロフィルターにより分離・除去する手段において、得られる濾過液量の低下の原因である中空糸膜への目詰まりを防止することがマイクロフィルターの濾過能力を維持・確保するには重要であることを知見した。

すなわち、第6図(a)および第6図(b)、第6図(c)は、それぞれ使用初期のマイクロフィルターの断面図および長期間に亘って使用されたマイクロフィルターの断面図であり、第6図(b)は第6図(a)のA部を拡大して示す断面図である。第6図(a)ないし第6図(c)において、各マイクロフィルターの内部に送られた酸洗廃液は、前記フィルターにより濾過液と濃縮液とに分離されて、コロイド粒子である SiO_2 を濃縮液とともに原液タンクへ送っている。すなわち、酸洗廃液の濾過を行っている。し

かし、かかるフィルターによる濾過が開始されると第6図(b)に示すようにコロイド粒子がマイクロフィルター内部の中空糸膜内壁に凝集・付着して目詰まりを生ずるため、得られる濾過液量が徐々に減少することになってしまうのである。

そこで、本発明者らは、第4図(b)に示す逆洗工程の効果を最大限に引き出すために有効であると想定される手段について種々検討を重ねた。その結果、逆洗時にマイクロフィルター内部に超音波振動を与えることにより、付着物による中空糸膜への目詰まりを確実に防止することができ、効率的に酸洗濾液の濾過を行うことができることを知見した。すなわち、従来より、超音波を用いて、鋼板表面の洗浄を行うことは周知な手段であったが、この手段をマイクロフィルターの目詰まり防止に適用した例はなく、たとえ適用したとしてもその効果は小さく、所望の濾過液量を得ることは困難であろうと考えられていたのである。

しかし、本発明者らは不断の努力を重ねて、前記知見を得るに至り、本発明を完成した。

ここに、本発明の要旨とするところは、酸洗廃液をマイクロフィルタを通過させることにより、前記廃液中のコロイド状物質を分離・除去する酸洗廃液の濾過方法であって、前記マイクロフィルタを構成する中空糸膜の近傍に超音波振動子を設けておき、濾過操作中に前記マイクロフィルタから中空糸膜に超音波振動を与えることを特徴とする酸洗廃液の濾過方法である。

(作用)

以下、本発明を作用効果とともに詳述する。

本発明は、略言すればマイクロフィルタの中空糸膜に対して、超音波振動を加えると糸膜表面において気泡の発生・消滅が繰り返される（キャビテーション現象）ことを利用して、濾過操作中、特に好ましくは逆洗時に、中空糸膜の内壁面の付着物の剥離・除去を容易とするのである。

この際に用いられる超音波振動子の発振力は、振動子の単位表面積当り $0.1 \sim 0.5 \text{ W/cm}^2$ が、また周波数は $28 \sim 45 \text{ kHz}$ 程度が好適である。すなわち、発振力が 0.5 W/cm^2 超では中空糸膜の寿命が著しく

低下し、一方 0.1 W/cm^2 未満では逆洗効果が向上しないからであり、また周波数が 28 kHz 未満ではキャビテーション効果が少なく、一方 45 kHz 超では超音波の効果が到達する距離が 300 mm 以下となってしまう、中空糸膜の全面に超音波の効果を生じさせることができる位置に超音波振動子を設置することが困難となるからである。

また、本発明において用いる超音波振動子は、たとえば通常鋼板の表面洗浄において用いられるものと同様のものでよく、特に制限を要するものではない。例えば、水晶板を用いピエゾ電気の逆効果を利用して超音波を発生させる装置が例示される。

さらに、この超音波振動子を設置する態様には、第1図(a)に示すように中空糸膜の側部に設置する手段や、または第1図(b)に示すように中空糸膜の底部に設置する手段があるが、これらの態様に限定されるものではなく、前述のように中空糸膜の全面に超音波の効果を付与することができる位置であれば等しく適用できるものである。

超音波振動子から超音波を発生させるタイミングは、濾過操作中、特に逆洗を行っているときに行うことが重要である。すなわち、第2図に示すように逆洗を行って、中空糸膜の目詰まりを除去するときに行うのである。したがって、逆洗実施時に行っていればよく、その他の時期については特に制限を要さない。つまり、濾過操作中の逆洗時のみ間欠的に、または連続的に常時行ってもよい。

なお、本発明において用いるマイクロフィルタは従来から用いられる公知のものでよいことはいうまでもない。

このようにして、本発明により、中空糸膜に付着した付着物を除去することができ、効率的に酸洗廃液の濾過を行うことができる。

なお、本発明により得られた濾過液より、例えばソフトフェライト原料としての酸化鉄(Fe_3O_4)粉を得るには、従来法と同様に、焙焼を行えばよい。

さらに、本発明をその実施例とともに詳述する

が、これはあくまでも本発明の例示でありこれにより本発明が限定的に解釈されるものではない。

(実施例)

第1図(c)に示すように、マイクロフィルタの底部に、超音波発振器に印加された超音波振動子を設け、第2図に示すように濾過 + (逆洗、超音波付与) + 濾過という工程で濾過試験を行った。マイクロフィルタの発振力は 0.5 W/cm^2 (発振子面積 100 cm^2)、周波数は 28 kHz と設定した。

また、マイクロフィルタの仕様、運転条件は第1表に示す。

第1表

仕 機		条 件
中空糸膜材質		ポリオレフィン
中空糸膜の内径・膜面積		1.9mm・2.9m ²
中空糸膜の本数		400 本
外筒材質		PVC
循環液量		40m ³ /H
酸洗液量		0.1m ³ /H
中空糸膜孔径		0.1μm
運転 圧力	原液供給圧力	2.5kgf/cm ²
	濃縮液圧力(出口側)	0.5kgf/cm ²
	濾過液圧力	0.5kgf/cm ²
処理液		FeCl ₃ :33%、比重:1.4

結果を第3図に示す。第3図より明らかなように、本発明により逆洗時に本発明にかかる超音波による洗浄を行うと、逆洗直後の濾過量が従来は第5図に示すように80ℓ/Hであったのに対し、120ℓ/Hに増加するとともに、次の逆洗を行う必要が生ずるまでの時間が従来30分であったのに対し45分まで増加することが

増加・延長することができ、逆洗を行う回数を低減することができた。

かかる効果を有する本発明の実用上の意義は極めて著しい。

4. 図面の簡単な説明

第1図(a)および第1図(b)は、それぞれ本発明にかかる酸洗廃液の濾過方法を実施するために用いる装置の構成の一例を示す略式説明図；

第2図は、本発明にかかる方法の工程の一例を示す略式説明図；

第3図は、本発明の実施例の結果を示すグラフ；

第4図(a)および第4図(b)は、従来の酸洗廃液の濾過方法を示す略式説明図；

第5図(a)および第5図(b)は、従来の酸洗廃液の濾過方法の工程および酸洗結果を示す、それぞれ略式説明図およびグラフ；および

第6図(a)ないし第6図(c)は、従来の酸洗廃液の濾過方法における、マイクロフィルターの中空糸膜の目詰まり状況を模式的に示す略式断面図である。

きたことがわかる。この結果、濾過液の収量が従来約50ℓ/Hであったものが約70ℓ/Hに増加した。

なお、前記濾過液量は、次式により算出される。

濾過液量 = 平均収量 × 稼動時間率 × (1 - 濾過損率)

したがって、

(従来の濾過液量) = $60 \times 30/35 \times (1 - 0.1) = 46 \text{ ℓ/H}$

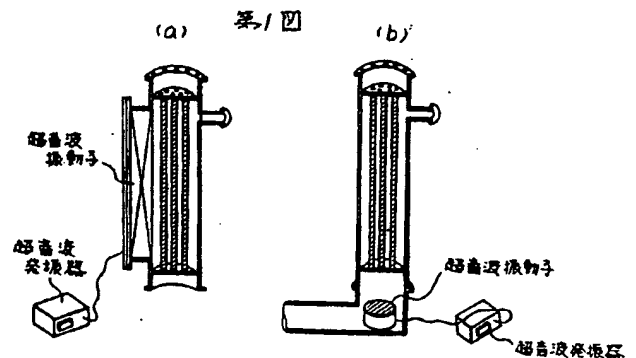
(本発明) = $80 \times 40/45 \times (1 - 0.1) = 64 \text{ ℓ/H}$ である。

すなわち、本発明により、約40%の濾過能力の改善を行うことができた。

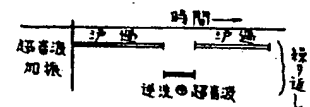
(発明の効果)

以上詳述したように、本発明により、鉄板の酸洗廃液(FeCl₃ 18~30重量%含有)を焙焼炉により焙焼してフェライト原料(Fe₂O₃)を製造する際に用いることができる、効率的な酸洗廃液の濾過方法を提供することができた。

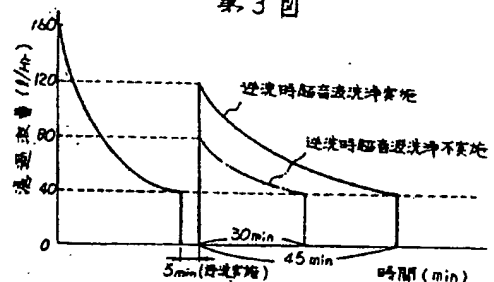
つまり、本発明により、酸洗廃液をマイクロフィルターにより除去する際に行う逆洗工程において、逆洗により回復する濾過液量を増大することができるとともに、その後に逆洗を行う必要が生ずるまでの時間を



第2図



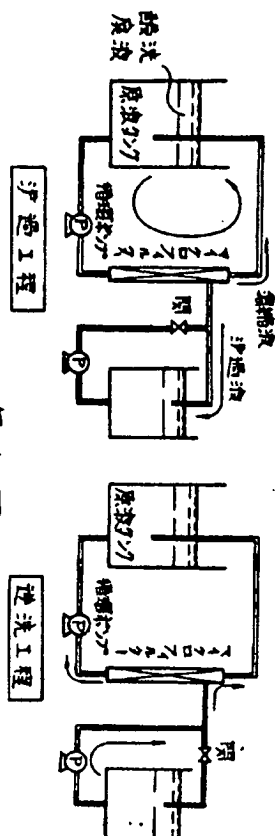
第3図



(a)

第4図

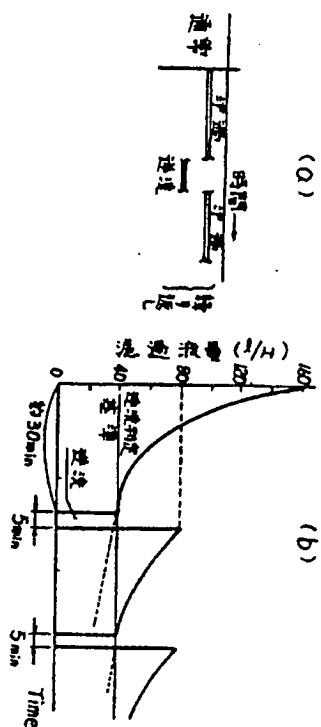
(b)



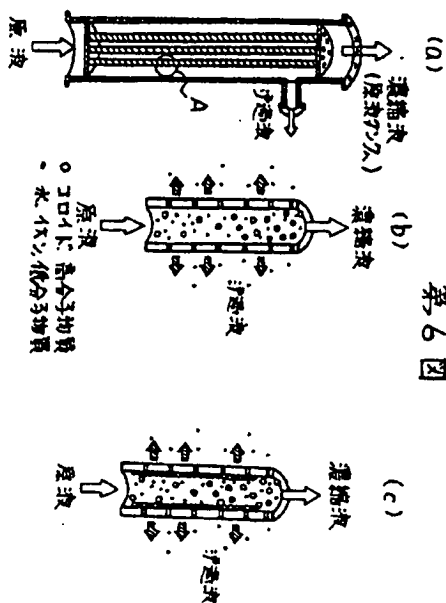
(a)

第5図

(b)



第6図



THIS PAGE BLANK (USPTO)